

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3094099号
(P3094099)

(45)発行日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(24)登録日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
H 01 M	8/00	H 01 M 8/00
B 60 L	11/18	B 60 L 11/18
H 01 M	8/12	H 01 M 8/12
// H 01 M	8/06	8/06
	8/24	8/24

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平11-74629	(73)特許権者	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成11年3月18日 (1999.3.18)	(72)発明者	横川 晴美 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術 院物質工学工業技術研究所内
(65)公開番号	特開2000-268832(P2000-268832A)	(72)発明者	山地 克彦 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術 院物質工学工業技術研究所内
(43)公開日	平成12年9月29日 (2000.9.29)	(72)発明者	堀田 照久 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術 院物質工学工業技術研究所内
審査請求日	平成11年3月18日 (1999.3.18)	(74)指定代理人	220000390 工業技術院物質工学工業技術研究所長
特許権者において、実施許諾の用意がある。		審査官	榎原 貴子
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】二温制御連結式固体酸化物型燃料電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素系燃料の部分酸化反応および発電を行う低温作動の固体酸化物型燃料電池と該燃料電池の反応系から流出する一酸化酸素および水素を主成分とする反応生成ガスを燃料として酸化反応を行って発電させる高温作動の固体酸化物型燃料電池を連結させて設けたことを特徴とする二温制御連結式固体酸化物型燃料電池。

【請求項2】低温作動の固体酸化物型燃料電池により炭化水素系燃料の部分酸化反応および発電を行った後、該反応系から流出する一酸化酸素および水素を主成分とする反応生成ガスを燃料として、高温作動の固体酸化物型燃料電池により酸化反応を行って発電させることを特徴とする二温制御連結式固体酸化物型燃料電池を用いる発電方法。

【請求項3】炭化水素系燃料が、メタンまたはメタンを主成分とする天然ガスであることを特徴とする請求項2に記載の二温制御連結式固体酸化物型燃料電池を用いる発電方法。

【請求項4】高温作動の固体酸化物型燃料電池で発生した熱を、低温作動の固体酸化物型燃料電池における部分酸化反応および発電に用いることを特徴とする請求項2または3に記載の二温制御連結式固体酸化物型燃料電池を用いる発電方法。

【請求項5】請求項1に記載の二温制御連結式固体酸化物型燃料電池を動力源電池として装填したことを特徴とする自動車。

【発明の詳細な説明】

【0001】

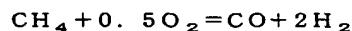
【発明の属する技術分野】本発明は、新規な固体酸化物

型燃料電池及びそれを用いる発電方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、メタンや天然ガス等の炭化水素を燃料とし、ニッケルを燃料極とした固体酸化物型燃料電池では、炭化水素の分解による炭素の析出が起こって、ニッケル電極を損傷させることが知られている。そのため、従来、炭化水素を水あるいは二酸化炭素と水蒸気を主成分とする燃焼ガスト加熱反応させ、水素と一酸化炭素に改質した後、固体酸化物型燃料電池の燃料として用いる方法（特開平9-129256号公報）等が提案されている。ところが、この種の改質器を備えた燃料電池では、改質反応部は全体として吸熱領域であり、他方の発電部は発熱領域であるから、この発電部で発生する熱の移動を効率的に行う内部改質技術の開発が必要である。また、改質型の燃料電池では、改質反応は発電に寄与しないうえに、全体として熱効率及び発電効率が低くなるという問題がある。そこで、熱の総合効率を向上させるために、燃料電池からの排熱及び未燃焼の燃料を燃やして得られる熱を改質器に供給するとともに、それらの熱を利用して蒸気タービンを作動させるコンパインド方式が採用されている。しかしながら、これらの方法は、燃料の改質器、変成器及び水タンク等の周辺装置を必要とするものであり、燃料の高い総合変換効率を達成するためには装置の大型化が避けられず、小型で高効率の燃料電池は作製できない。

【0003】一方、メタンを燃料とする固体酸化物型燃料電池において、燃料極物質に鉄等を用いることにより、炭素の析出反応が発生しても発電を持続させることのできる方法が見出されている。この場合には、メタンの部分酸化反応が優先的に起こっており、この部分酸化反応は、次式に示すとおりである。



この反応の生起に伴うギブスエネルギー変化は、100°Cでは-273.18kJ/molであって、そのエンタルピー変化の-21.7kJ/molよりも絶対値が大きくなる。このことは、この酸化反応を進行させることは、外部から熱を供給することが必要であり、この燃料電池単独では熱的に自立した状態を保持して運転することはできないことを意味している。

【0004】そのため、メタンを外部から熱供給することなく酸化させるには、メタンの完全酸化反応を行わせることが必要になるが、その際、鉄電極も同時に酸化されて電極の活性劣化が起こり、発電を継続できないという問題がある。従来の固体酸化物型燃料電池は、一定の温度で運転されており、その際、メタン等の炭化水素燃料の完全酸化反応を用いて効率的に発電を行うことのできる固体電解質型燃料電池及びその燃料電池を円滑に作動させる運転方法について、未だ満足すべきものは存在しない。

【0005】最近、メタノール、ガソリンを燃料とした

固体高分子電解質型燃料電池を搭載した自動車などの移動体が提案されているが、その燃料電池は、燃料を水素と一酸化炭素に改質し、更に水素に変成した後に燃料電池で発電し、そのエネルギーを用いて移動体を駆動させるものである。そのため、この方法では、改質器や変成器等を搭載しなければならず、燃料電池の周辺装置が大きくなり重量も増大するために、加速効率及びエネルギー効率の低下を招き、また、燃料から水素を得る工程でエネルギー損失が大きくなり、さらには、高分子電解質の化学的分解を防止するために、80°Cで水分が存在する状態を保持することが不可欠であって、この電解質管理技術は極めて複雑である等の問題があり、小型で軽量であって、かつ高燃料効率で自動車を駆動させることのできる燃料電池の開発は、実現していない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における上記した実状に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、炭化水素を燃料とし、その化学反応熱を有効利用して高効率で発電を継続させることができ可能な小型の固体酸化物型燃料電池、及びそれを用いる円滑な運転方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記した小型の固体酸化物型燃料電池を装填した自動車を提供することにある。

【0007】

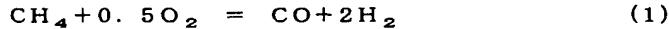
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、機能の異なる2種の固体酸化物型燃料電池を組み合わせて操作することにより、炭化水素系燃料の酸化反応熱を効率的に利用して発電できる固体酸化物型燃料電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の二温制御連結式固体酸化物型燃料電池は、炭化水素系燃料の部分酸化反応および発電を行う低温作動の固体酸化物型燃料電池と該燃料電池の反応系から流出する一酸化炭素および水素を主成分とする反応生成ガスを燃料として酸化反応を行って発電させる高温作動の固体酸化物型燃料電池を連結させて設けたことを特徴とする。

【0008】また、本発明の発電方法は、上記の二温制御連結式固体酸化物型燃料電池を用いて、低温作動の固体酸化物型燃料電池により炭化水素系燃料の部分酸化反応および発電を行った後、該反応系から流出する一酸化炭素および水素を主成分とする反応生成ガスを燃料として、高温作動の固体酸化物型燃料電池により酸化反応を行って発電させることを特徴とする。その際、高温作動の固体酸化物型燃料電池で発生した熱を、低温作動の固体酸化物型燃料電池における部分酸化反応および発電に用いることが好ましい。さらに、本発明は、上記の二温制御連結式固体酸化物型燃料電池を自動車の動力源電池として装填したことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明

する。本発明者らは、炭化水素燃料の燃焼用燃料極（アノード）について鋭意検討したところ、燃料極に鉄／イットリウム安定化ジルコニア（Fe／YSZ）を用いると、一酸化炭素と水素までの部分酸化では炭素の析出が起こっても200時間程度の耐久性を有しているものの、完全酸化反応を行うと燃料極にニッケル／イットリウム安定化ジルコニア（Ni／YSZ）を用いた場合に



【0011】そこで、本発明においては、上記式（1）で示される吸熱を伴う電気化学反応と上記式（2）で示される発熱を伴う電気化学反応とを2領域に区分し、2段階のそれぞれの領域で燃料電池反応を行わせること、また、それらの領域間において有効な物質の移動及び熱の利用を図ることにより、小型で可搬型並びに静置型として利用できる固体酸化物型燃料電池を得たものである。

【0012】本発明の固体酸化物型燃料電池は、少なくとも作動温度及び電極物質の異なる2種の固体酸化物型燃料電池、すなわち、低温作動の固体酸化物型燃料電池

（以下、単に「発電部I」という）と高温作動の固体酸化物型燃料電池（以下、単に「発電部II」という）とを連結させて構成された二温制御連結式のものであって、

発電部I内で炭化水素燃料の部分酸化反応および発電を行う工程、およびその部分酸化反応により得られた一酸化炭素と水素を含む生成ガスを、他方の発電部II内に導入して酸化および発電を行う工程を経ることにより、全体として、炭化水素系燃料の完全酸化反応に対応する発電効率を達成できるものであって、2温度2段階（Tw—Temperature—Two-stage）固体酸化物型燃料電池

（TTT-SOFC）とも称することができる。このTTT-SOFCにおけるエネルギーの流れについて、その概念図を図2に示す。

【0013】本発明の二温制御連結式固体酸化物型燃料電池においては、熱の供給を効率的に行うために、炭化水素系燃料の部分酸化反応と発電を行う発電部Iの作動温度は、その部分酸化反応工程で得られた一酸化炭素および水素を酸化させる発電部IIの作動温度よりも低いことを特徴とするものであり、また、発電部IIにおいて、一酸化炭素および水素を酸化した際に発生する反応熱及び発電に伴うジュール熱は、炭化水素系燃料の部分酸化反応を行う発電部Iに供給されるように固体酸化物型燃料電池を設計する。

【0014】図3は、本発明の二温制御連結式固体酸化物型燃料電池の構造、その熱の移動及び物質移動の一例を示すものである。図3においては、一つのスタック内に、下段には炭化水素系燃料の部分酸化反応と発電を行う低温作動の発電部Iを設け、その上段には発電部Iで得られた一酸化炭素および水素を酸化させる高温作動の発電部IIを設けたものである。

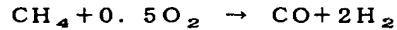
比較して性能が劣ることを確認した。

【0010】次に、メタンの燃焼を次式（1）及び（2）のように2段階の電気化学反応として行うと、前段は吸熱過程であって後段は発熱過程であるが、全反応過程としては、図1に見られるように、メタンの直接利用とほぼ同等の効率を達成することができる。

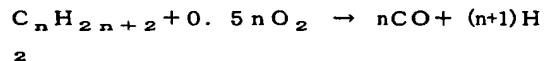


【0015】本発明に用いる炭化水素系燃料としては、部分酸化によって一酸化炭素および水素を生成する炭化水素類であれば使用可能であるが、具体的には、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン等の単独またはこれらの混合物を用いることが好ましく、なかでもメタンまたはメタンを主成分とする天然ガスがより好ましい。また、これらの燃料は、気体でも液体でも使用できるが、自動車の燃料源としては液体で用いることが好ましい。他方、これらの燃料の酸化反応に用いる酸素としては、空気が好ましいが、その他の酸素含有物質も使用可能である。

【0016】本発明に用いられる低温作動の発電部Iでは、メタン等の炭化水素系燃料および空気を導入することにより発電に伴う燃料の部分酸化反応によって、一酸化炭素および水素を生成すると同時に、燃料電池反応が起こるものである。燃料がメタンの場合には、次式のように、メタン1モルに対して酸素0.5モルの割合で反応が進行して、一酸化炭素及び水素が生成するように反応を制御する。



また、燃料として他の炭化水素の場合には、メタンと同じく、次式のように反応が進行するように制御する。



この発電部Iにおいて、燃料の電力への変換率は、HHV基準で20～25%程度である。

【0017】発電部Iの作動温度としては、使用する燃料の種類及び電池の構造等によっても左右されるが、燃料の部分酸化反応の進行及び発電に好適な温度であって、通常800～950℃の範囲で行われるが、880～920℃が好ましく、900℃程度がより好ましい。また、発電部Iの固体酸化物電解質としては、従来より使用されている公知の固体酸化物の中で、900℃程度の作動温度においてイオン導電性の比較的高いものが使用可能であり、例えば、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）、希土類添加セリヤ、ランタンガレート系電解質等の固体金属酸化物が用いられる。

【0018】本発明においては、固体酸化物電解質として、YSZを用いた場合、空気極としてはランタンマンガナイト系ペロブスカイト酸化物を、また、燃料極とし

では鉄／YSZを用いることが好ましい。一方、希土類添加セリ亞またはランタンガレート系電解質を用いた場合、空気極としてはランタンコバルタイト系ペロブスカイト酸化物を、また、燃料極としては鉄／YSZを用いることが好ましい。この鉄／YSZは、炭素の析出に耐えることができる反面、炭酸ガス及び水の存在に弱いという特性を有している。また、発電部Iの他の材料には、燃料の部分酸化及び発電に適するものであれば使用可能であり、インターーコネクト材としてはランタンクロマイト系ペロブスカイト酸化物等が好ましい。

【0019】次に、高温作動の発電部IIでは、発電部Iで得られた一酸化炭素及び水素は酸化されて、それぞれ炭酸ガス及び水が生成し、発熱するとともに発電し、またそれに伴ってジュール熱が発生する。この発電部IIで発生する熱は、発電部Iに回して利用する。この発電部IIにおいては、燃料の電力への変換率は、HHV基準で55～60%程度である。発電部IIの作動温度としては、使用的電池の構造等によつても左右されるが、一酸化炭素と水素の酸化反応が容易に進行するとともに、発電効率の向上に適する温度であつて、通常950～1050°Cの範囲で行われるが、980～1020°Cが好ましく、1000°C程度がより好適である。

【0020】発電部IIの固体酸化物電解質としては、従来より使用されている公知の固体酸化物の中で、1000°C程度でイオン導電性の高いもの等が使用可能であるが、具体的には、イットリア安定化ジルコニア等が好ましい。また、発電部IIの材料として、空気極としてはランタンマンガナイト系ペロブスカイト酸化物を、また、燃料極としてはニッケル／YSZを用いることが好ましい。また、発電部IIの他の材料には、一酸化炭素及び水素燃料の酸化及び発電に適するものであれば使用可能であり、インターーコネクト材としてはランタンマンガナイト系ペロブスカイト酸化物等が好ましい。

【0021】図4及び図5は、固体酸化物型燃料電池の主要部の構成の一例を示す概略図である。図4は、発電部の層構成及びその間を流れる反応原料と発生した電流の流れの方向を示すものである。また、図5は、発電部と接続部に用いられる材料と反応材料の流れを示すものである。

【0022】本発明では、上記のように、作動温度の異なる2個の固体酸化物型燃料電池、すなわち、低温作動の発電部Iと高温作動の発電部IIとを連結して構成されている。本発明に使用する材料として、燃料極に異なる材料を使用することが重要であり、例えば、低温作動の発電部IにはFe／YSZを、また、高温作動の発電部IIにはNi／YSZを、それぞれ燃料極に用いる。本発明における発電部Iと発電部IIとの連結とは、発電部IIで発生する熱を発電部Iの熱源として有效地に利用できるように結合している構成であれば採用することができるが、例えば、次のような方式が挙げられる。

【0023】i) 発電部位を直に連結する方法

同一の固体酸化物電解質（例、YSZ）の円筒型を用いて、燃料導入側を低温作動の発電部位Iとし、その後方に高温作動の発電部位IIを配置するものであり、その一例を図6に示す。燃料電池の反応の酸化剤として用いる酸素としては、空気を円筒型電解質の内側を高温作動の発電部位IIから低温作動の発電部位Iに向かって流すようとする。また、発電部位IIで発生する熱は、電解質等の固体材料内における熱伝導及び空気による輸送により発電部位Iに送られる。このような円筒型を複数集めてユニットとし、低温発電部位Iと高温発電部位IIとににおいて別々に集電する。

【0024】ii) 低温発電部と高温発電部とをそれぞれ別にスタック化し、ガスマニュホールドにより連結する方法

第1段の低温発電用スタックでCO+H₂まで酸化させて発電を行い、得られた生成ガスを集めて、再び第2段の高温発電用スタックに導入する。そして、高温発電用スタックの熱は、スタック間の熱伝導により低温発電用スタックに移動させる。また、高温発電用スタックの排出空気は、必要に応じて低温発電用スタックに導入して熱の供給を行うものであつて、その様子を図7に示す。

【0025】本発明の発電方法としては、まず、原料の炭化水素系燃料と空気とを、予め上記した固体電解質型燃料電池の排出ガスとそれぞれ熱交換させて加熱する。なお、燃料電池の起動前には、予め燃料の一部を燃焼させて得られた高温ガスを用いて燃料及び空気を加熱する。次に、加熱された燃料は低温発電部に、また加熱された空気は高温発電部に、それぞれ導入する。低温発電部では、高温発電部から排出される一部使用後の空気と燃料の部分酸化反応が起こって発電し、一酸化炭素と水素を主成分とする燃料生成ガスが放出される。次いで、低温発電部から排出されたその燃料生成ガスを高温発電部に燃料として導入して一酸化炭素および水素の酸化反応により発電させる。その燃料電池と原料の流れとの関係を図8に示す。

【0026】本発明においては、低温発電部（発電部I）と高温発電部（発電部II）を合わせると、メタン燃料の場合には、全体として次の反応が進行することになる。



上記の反応は、メタンの直接酸化反応に対応するものである。この反応の発電効率（理論値）は、800°Cでは99.9%であり、1000°Cでは99.7%に達し、従来型の固体酸化物型燃料電池よりも遙かに高い効率で発電させることができる。

【0027】本発明の二温制御連結式固体酸化物型燃料電池は、外部からの熱の供給を必要としないため、外部加熱装置や燃料の改質装置及び変成装置等が不要となり、小型で、可搬型並びに静置型の固体酸化物型燃料電

池である。また、本発明では、高温作動の固体酸化物型燃料電池内における一酸化炭素と水素の酸化反応で放出される熱が、低温作動の固体酸化物型燃料電池内に供給される炭化水素燃料の部分酸化反応を促進させることにより、外部から加熱しなくとも、熱効率の高い燃料電池の運転方法を達成することができる。

【0028】したがって、本発明においては、2次電池と本発明の二温制御連結式固体酸化物型燃料電池とを自動車に搭載することにより、その駆動エネルギーを燃料電池で供給するとともに、発車時の高出力は燃料電池と2次電池の両者で受け持つことができ、停車時の車の運動エネルギーは回生ブレーキ等を用いて2次電池に回収する等により作動可能である。また、燃料処理用の周辺装置がないため、小型で軽量であるという利点があり、バス、トラック、タクシー等の業務用乗用車等の液体燃料を積載する自動車に有用である。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、炭化水素系燃料を用いる固体酸化物型燃料電池を従来型よりも高い運転効率で運転することが可能である。また、本発明の固体酸化物型燃料電池は、従来型において設けられていた外部加熱装置や燃料の改質装置を必要としないため、固体酸化物型燃料電池の周辺装置の構造を単純化でき、小型で軽量のものを経済的に作製することができる。さらに、本發

明では、小型で軽量であるが高効率であり、可搬型並びに静置型の固体酸化物型燃料電池が得られるため、自動車などの動力源として搭載可能であり、また、効率の高いコジェネレーションシステムを構成することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】燃料の電気化学反応を2段階で行ったときの反応温度と効率との関係を示すグラフである。

【図2】本発明の固体酸化物型燃料電池におけるエネルギーの流れを示す概念図である。

【図3】本発明の固体酸化物型燃料電池における熱の移動及び物質移動の一例を示す概略図である。

【図4】固体酸化物型燃料電池の主要部の層構成の一例を示す概略図である。

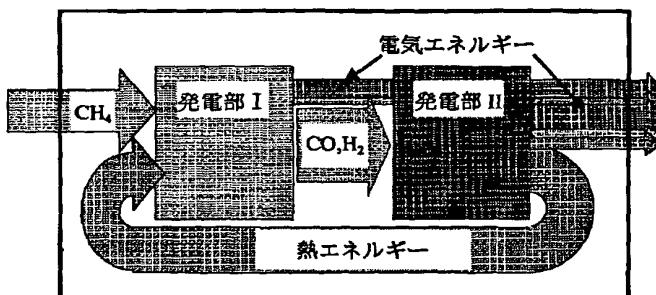
【図5】固体酸化物型燃料電池の主要部である発電部と接続部に用いられる材料と反応材料の流れの一例を示す概略図である。

【図6】本発明における固体酸化物型燃料電池の一例の構造を示す概略図である。

【図7】本発明における固体酸化物型燃料電池の他の一例の構造を示す概略図である。

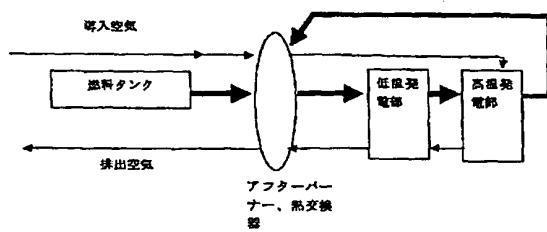
【図8】本発明の固体酸化物型燃料電池と原料の流れとの関係を示す概念図である。

【図2】

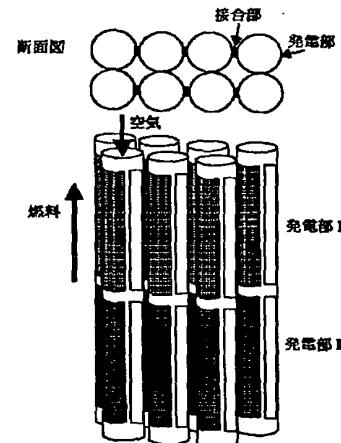


TTT-SOFC のエネルギーの流れ図

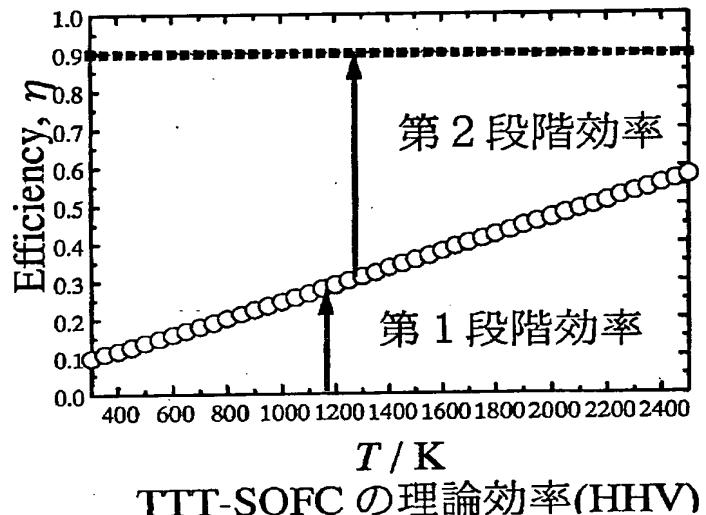
【図8】



【図6】



【図1】



TTT-SOFC の理論効率(HHV)

【図3】

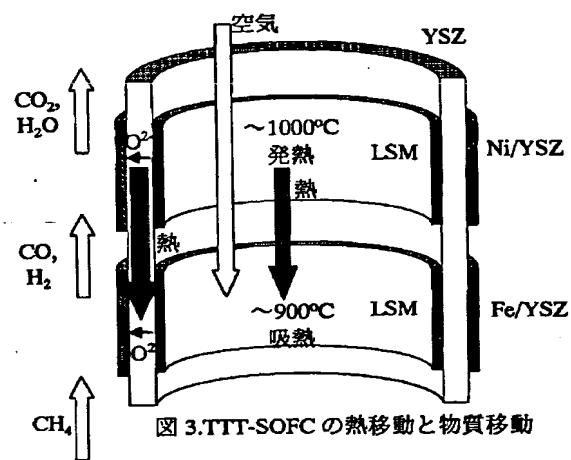
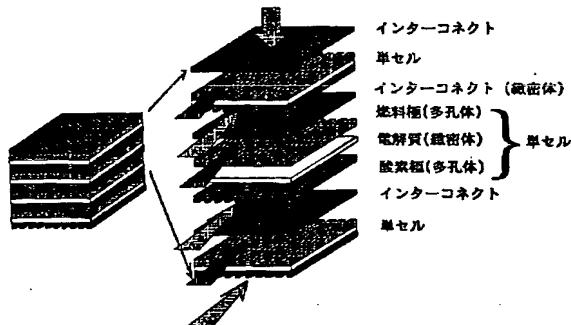
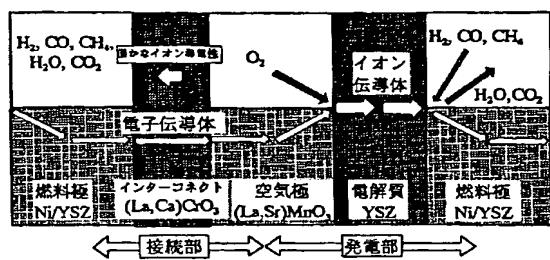


図3.TTT-SOFC の熱移動と物質移動

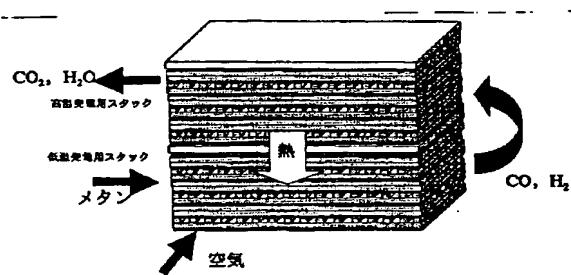
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 酒井 夏子
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術
院物質工学工業技術研究所内
(72)発明者 根岸 秀之
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術
院物質工学工業技術研究所内

(56)参考文献 特開 昭63-91968 (JP, A)
特開 平8-17453 (JP, A)
特開 平8-31423 (JP, A)
特開 平4-286867 (JP, A)
米国特許5712055 (U.S., A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, D B名)

H01M 8/00 - 8/24

B60L 11/18